

19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 395 550**

21 Número de solicitud: 201131030

51 Int. Cl.:

**C22B 47/00** (2006.01)**C22B 1/242** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**20.06.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**13.02.2013**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)****SERRANO, 117  
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ SERRANO, Ricardo y  
GONZÁLEZ DONCEL, Gaspar**

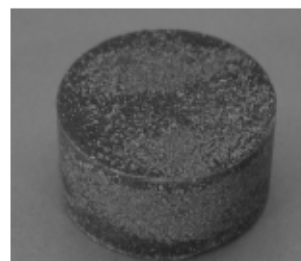
74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**54 Título: **COMPOSICIÓN Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE TABLETAS DE Mn**

57 Resumen:

Composición y procedimiento de obtención de tabletas de Mn.

La presente invención se refiere a una composición para la fabricación de tabletas de Mn caracterizada porque comprende: (a) polvo de Mn en un porcentaje comprendido entre un 70% y un 99.5% en peso de la composición; (b) un primer aglomerante en polvo seleccionado entre al menos un polímero orgánico insoluble en agua y al menos un polímero orgánico soluble en agua, o una mezcla de ambos, donde dicho primer aglomerante no es una cera. Es asimismo objeto de la invención un procedimiento para la obtención de dicha composición y su uso como tabletas de Mn en la colada de metales.

**FIG. 1**

**DESCRIPCIÓN****Composición y procedimiento de obtención de tabletas de Mn****Sector de la Técnica**

La presente invención se refiere a una mezcla de  
5 aditivos en la preparación de tabletas compactadas de  
metales para añadir como aleantes a una colada de otro  
metal, principalmente aluminio. Más concretamente se refiere  
al uso de una mezcla de polímeros orgánicos que mezclados en  
las proporciones adecuadas permite obtener tabletas de polvo  
10 de Mn con buena consistencia, en términos de resistencia  
mecánica, y de fácil disolución en coladas de metales.

**Estado de la Técnica**

En la industria de aleado de aleaciones de metales han  
15 existido tradicionalmente dos estrategias para realizar el  
proceso de aleado. Por un lado se han utilizado aleaciones  
madre con bajos contenidos de elemento aleante, típicamente  
menor del 60%. Entre las principales desventajas del uso de  
este tipo de aleaciones madre están: que añaden una gran  
20 cantidad de material frío a la colada, que el stock y el  
transporte de este producto supone unos costes importantes  
para la fundición y que el aluminio que se utiliza en dichas  
aleaciones proviene comúnmente de fundiciones previas,  
añadiendo dificultad en el control de la composición del  
25 mismo. Este tipo de aleaciones madre ha vuelto a suscitar  
interés muy recientemente (US2010313712) en tanto que se han  
obtenido aleaciones (en forma de salpicaduras) con hasta el  
93% de contenido de Mn, hasta un 5% en total de Si y Fe, y  
el resto aluminio. Su alto contenido en aleante minimiza el  
30 descenso de temperatura del horno de fundición y se anuncian  
tasas de recuperación de aleante cercanas al 100% en  
periodos de aproximadamente 15 minutos. Sin embargo, la  
principal desventaja de estas aleaciones madre sigue siendo  
su elevado coste.

35 Por otro lado, en los años setenta del siglo XX  
comenzaron a aparecer en el mercado compactos de polvo del  
metal aleante en concentraciones típicas de alrededor del  
70%. Esta estrategia reduce en gran medida los problemas

derivados del uso de las aleaciones madre tradicionales.

Desde la implantación a escala mundial del método de compactos de polvos como principal método de aleado de aleaciones de aluminio, el mercado ha presionado a los fabricantes para incrementar el contenido del Mn en sus productos. Este aumento supone, además, disminuir la dependencia del aluminio, que es un material caro y sujeto a cambios en su cotización.

Obtener tabletas con alto o muy alto contenido en Mn supone, sin embargo, una serie de retos tecnológicos como pueden ser:

a) Conseguir mezclas homogéneas del metal aleante (Mn) con aluminio o con otro tipo de aglomerantes que presentan distintas densidades y granulometrías. Es bien conocido que la diferencia de densidades y/o granulometrías de dos tipos de polvos dificulta su mezcla homogénea puesto que los más ligeros y las partículas más pequeñas tienden a ir al fondo del recipiente de mezcla, deshomogeneizando la misma. Este problema es crítico cuando se trabaja con altas concentraciones de uno de los elementos de mezcla (>80%);

b) Asegurar la fluidez de la mezcla de polvos desde los depósitos hasta las prensas donde se realizan los compactos. En concreto, el manejo de polvos y sus mezclas de manera eficiente a escala industrial exige su buen flujo a través de los distintos dispositivos, tolvas, conductos etc. de las plantas de producción. Es sabido que la presencia de polvos muy finos (<100 micras de diámetro) incrementa sustancialmente la superficie de contacto entre partículas, lo que dificulta enormemente el flujo del polvo hacia las prensas de compactación;

c) Minimizar el tiempo de compactación de la mezcla de polvos para incrementar la productividad. La mayor inversión de las empresas de fabricación de compactos de polvos se centra en el sistema de prensas. Por este motivo se busca minimizar su número. Para que los niveles de productividad de las fábricas sean competitivos, se tiende a reducir los tiempos de compactación de la mezcla de polvos hasta unos pocos segundos. Este factor condiciona la consistencia de

los compactos obtenidos cuando se trabaja con bajas concentraciones de elemento aglomerante;

d) Minimizar la degradación de las prensas y los punzones debidos al efecto abrasivo del Mn y otros metales similares;

5 e) Obtener tabletas con suficiente consistencia, en términos de resistencia mecánica, para facilitar su manipulación y transporte. La consistencia mecánica de las tabletas de polvo disminuye con el contenido de elemento aglomerante, hecho que presenta dos inconvenientes. El  
10 primero es que la fragilidad de las tabletas aumenta. Por lo tanto se rompen fácilmente, lo que, además de complicar su manejo, dificulta el control de la cantidad de material aleante que se añade a las coladas. El segundo es el riesgo importante de inflamabilidad como consecuencia de los polvos  
15 finos que se desprenden de este tipo de tabletas en un ambiente de altas temperaturas como es el de una fundición;

f) Obtener velocidades de disolución suficientemente rápidas para minimizar los tiempos de fundición al tiempo que se logra una buena homogeneidad del aleante en la  
20 colada. Las velocidades de disolución de las tabletas convencionales (hasta 85% de Mn) son aceptables industrialmente. Además, la presencia de pequeñas cantidades de ceras orgánicas empleadas como lubricantes acelera el proceso de disolución de las tabletas cuando se usa aluminio  
25 como aglomerante (US6149710). Sin embargo, estas ceras no tienen el mismo poder aglomerante que el aluminio y además, no se deben añadir en porcentajes superiores al 5% puesto que incrementan la escoria de la colada, provocan un exceso de humos, e introducen hidrógeno y carbono en la aleación  
30 resultante;

g) Disminuir la contaminación. Para ello, hay que evitar el uso de materiales aglomerantes que sean nocivos tanto a nivel humano como medioambiental o que deterioren las  
35 propiedades de la aleación resultante final. En la actualidad, está extendido el uso de aluminio como material aglomerante y de materiales como: fluoruros, cloruros y carbonatos, que favorecen la disolución de las tabletas. Estos componentes, además de ser perjudiciales para el medio

ambiente, han demostrado serlo también por las inclusiones que generan en las aleaciones obtenidas.

### **Breve descripción de la invención**

5 Con la finalidad de fabricar compactos de polvos siendo el Mn el principal elemento, en una concentración típicamente >70%, se presenta el uso de una mezcla de polímeros orgánicos con doble función, de aglomerante y lubricante, para su fabricación. Esta mezcla de polímeros  
10 permite obtener compactos con una buena resistencia mecánica al tiempo que reduce la pérdida de polvos finos durante su manipulación. Además, se favorece la disolución del manganeso durante la colada en comparación con los compactos que usan aluminio como elemento aglomerante y se reduce el  
15 coste, ya que se minimiza el uso de este elemento, llegando incluso a evitarse.

De este modo, es un primer objeto de esta invención una composición para la fabricación de tabletas de Mn caracterizada por que comprende: (a) polvo de Mn en un  
20 porcentaje comprendido entre un 70% y un 99.5% en peso, y más preferentemente entre un 70% y un 97% de la composición; (b) un primer aglomerante en polvo seleccionado entre al menos un polímero orgánico insoluble en agua o al menos un polímero orgánico soluble en agua, o una mezcla de ambos,  
25 donde dicho polímero orgánico no es una cera; y (c) un posible segundo aglomerante en polvo seleccionado preferentemente entre aluminio, hierro, o sus respectivas aleaciones.

A efectos de esta patente, se entiende por polvo el  
30 producto que queda de un sólido tras ser reducido a partes muy menudas, generalmente con un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 1000  $\mu\text{m}$ . Un intervalo típico de tamaños es el que se indica en las Tablas II y III de la descripción detallada de la invención.

35 Asimismo, es objeto de la invención el procedimiento de obtención de tabletas de Mn a partir de la composición anteriormente descrita. Dicho procedimiento se caracteriza por que comprende compactar los distintos elementos que

forman la composición a temperatura ambiente (10°C-45°C).

Además, si a la tableta formada por la mezcla (o no) de polímeros y el polvo de Mn, se le aplica un tratamiento térmico, posterior a la compactación, a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de los polímeros, se consigue una gran unión entre los componentes de la tableta, mejorando de manera notable su resistencia mecánica y en menor medida su disolución en el caldo. Por tanto, en una realización preferida de la invención, el procedimiento puede comprender una etapa posterior a la compactación de tratamiento térmico de la composición.

Finalmente, es objeto de la invención las tabletas de Mn obtenidas a partir de dicho procedimiento y su uso en coladas de metales, preferentemente, en coladas de aluminio, hierro, o sus respectivas aleaciones.

#### **Breve descripción de las figuras**

La **figura 1** muestra una tableta de Mn obtenida a partir de 146 g de Mn y 3.75 g de PEG 5000;

La **figura 2** muestra la evolución en el tiempo del contenido en Mn del caldo de coladas experimentales conforme a tabletas de Mn con distinta composición, realizando la compactación de los polvos de la mezcla a diferentes niveles de carga y con tratamiento térmico posterior;

En la **figura 3** se ha representado la resistencia mecánica normalizada por la altura (mm) de las tabletas de Mn ensayadas y en las que se aplicó el eje de carga en la dirección transversal. La tableta comercial, representada por cuadrados, contiene 80% de Mn y 20% de Al, y tiene 200 gramos de peso. El resto de tabletas han sido fabricadas conforme a la presente invención y contienen un 95% de Mn. Los datos representados por rombos corresponden a una tableta con 5% PEG, de 80 gramos de peso, compactada a baja carga (25Tn) y sin tratamiento térmico posterior. Los datos representados por círculos corresponden a una tableta con 2.5% PEG y 2.5% PVA, de 150 gramos de peso y con un tratamiento térmico posterior de 100°C durante 20 min. Los datos representados por triángulos corresponden a una

tableta con 5% PEG, de 80 gramos de peso compactada a 45 Tn y con un tratamiento térmico posterior de 65°C y 20 min. Como se observa en la figura, los resultados obtenidos a partir de las tabletas de la presente invención son superiores a los obtenidos a partir de la tableta comercial. Esta mejora es muy significativa, teniendo en cuenta el porcentaje de Mn de la tabletas (95%), superior al 80% de Mn de las tabletas comerciales.

#### Descripción detallada de la invención

La invención se refiere al uso de una mezcla de polímeros orgánicos para la fabricación de tabletas con un alto contenido de manganeso (>70%) mediante la compactación a una temperatura próxima a la ambiente (entre 10°C y 45°C) de la mezcla de polímeros orgánicos con el manganeso y opcionalmente, con un metal seleccionado entre aluminio, hierro, o sus aleaciones. Se descarta sustituir uno de los dos polímeros de la invención por una cera entre las que se encuentran: parafina, cera microcristalina, ceras de polietileno o polipropileno (que son similares a la parafina pero con mayor resistencia y flexibilidad), ceras de polietileno oxidadas o carnauba. Esto es debido a que dan lugar a tabletas más blandas en comparación con las mezclas polímero/polímero. Además, las ceras que contienen componentes fenólicos o aromáticos se grafitizan cuando se eleva la temperatura en vacío o en atmósfera de gas inerte, aportando carbono a la colada.

La mezcla de polímeros orgánicos consiste en un polímero insoluble en agua (Tipo A) y en un polímero soluble en agua (Tipo B).

El polímero Tipo A puede consistir preferentemente en un polímero seleccionado de un grupo que consiste en polímeros de alcoholes vinílicos, poliuretanos, poliamidas, poliacrilatos y polimetacrilatos, así como cualquiera de sus combinaciones. Más preferentemente, dicho polímero puede consistir en acetato de polivinilo (PVA), el cual presenta una buena combinación de propiedades y un bajo precio en comparación con el aluminio; polivinilbutiral, por su limpia combustión que minimiza los residuos de carbono; o

poli(oxi-metileno).

En una realización preferida de la invención, el polímero Tipo A puede consistir en Kollidon®, el cual comprende 8 partes (p/p) de PVA y 2 partes (p/p) de polivinilpirrolidona.

De manera preferida, el porcentaje en peso de dicho polímero Tipo A en la composición se encuentra comprendido entre un 0.05% y un 5.0%.

El polímero del Tipo B puede consistir preferentemente en un polímero seleccionado de un grupo que consiste en polietilenglicol (PEG), óxido de polietileno, polietileno, celulosas, copolímeros de etileno, polipropileno y óxido de propileno, así como cualquiera de sus combinaciones.

Preferentemente, se propone el uso del polietilenglicol por su buena combinación de propiedades y su bajo precio en comparación con el aluminio, así como el polietileno por su bajo precio. El óxido de polietileno, si bien presenta una buena compatibilidad con polímeros del Tipo A y del Tipo B y tiene buenas propiedades de descomposición térmica, es mucho más caro que el polietilenglicol.

De la misma manera que el polímero Tipo A, el porcentaje en peso del polímero Tipo B en la composición se encuentra comprendido preferentemente entre un 0.05% y un 5.0%.

Una característica adicional, de gran importancia para la invención, es que el peso molecular de los polímeros constituyentes de la mezcla sea elevado. De este modo, de manera preferida, el peso molecular de los polímeros empleados en la composición es preferentemente superior a 1000 g/mol, y más preferentemente, superior a 3000 g/mol.

En una realización preferida de la invención en la que el polímero Tipo B sea PEG, a la hora de seleccionar el peso molar del PEG empleado en la composición, será necesario tener en cuenta que el valor de hidroxilo disminuye de manera inversamente proporcional al peso molecular. Además, el precio del polietilenglicol depende del peso molecular. El PEG 5000-7000 presenta la mejor combinación de valor de hidroxilo y de precio, por lo que es especialmente preferido en la presente invención. Además, el polietilenglicol tiene



un índice de oxidación alto, por lo que se descompone en componentes de peso molecular menor sin dejar residuos alrededor de los 200°C. De este modo, entre los polímeros del Tipo B, es especialmente preferido el polietilenglicol (PEG) de peso molecular superior a 4000 g/mol.

En una realización preferida de la invención, la composición descrita está constituida por los elementos que se muestran en la tabla I, donde se recoge asimismo el porcentaje en peso preferido de cada uno de dichos elementos, de modo que la suma total de todos ellos en la composición es el 100%. En relación al polímero del Tipo A y al polímero del Tipo B, dichos polímeros pueden estar presentes de manera independiente o en combinación:

**Tabla I.** Intervalos en porcentaje en peso de los elementos que comprenden la composición

Elemento	Intervalo de composición (%)
Manganeso	70.0 - 99.5
Polímero del Tipo A	0.25 - 5.0
Polímero del Tipo B	0.25 - 5.0
Aluminio o hierro	0.0 - 30.0

Un aspecto de vital importancia para conseguir una buena unión aglomerante-Mn es que sus granulometrías sean complementarias. Esto requiere que las partículas de la mezcla de polímeros rellenen eficientemente los huecos existentes entre las partículas de Mn. De esta manera, se disminuirá la presencia de uniones débiles de la tableta [R. Fernández, G. González-Doncel, R. Antolín, T. Posada y G. Borge, Alton T. Tabereaux TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004, pp. 769-773]. En el caso del Mn, el cual proviene tradicionalmente de molturación de piezas de mayor tamaño obtenidas por electrólisis, se dispone típicamente de granulometrías como la descrita en la tabla II(a):

**Tabla II(a).** Granulometría típica de los polvos de Mn

Tamaño partícula (µm)	Porcentaje (%)
< 50	0 - 20

50 - 150	5 - 25
150 - 350	30 - 60
> 350	15 - 35

De manera particular, un ejemplo de la granulometría de los polvos de Mn puede ser la que se muestra en la siguiente tabla II(b):

5

**Tabla II(b).** Granulometría típica de los polvos de Mn

Tamaño partícula ( $\mu\text{m}$ )	Porcentaje (%)
< 50	9
50 - 150	17
150 - 350	52
> 350	22

Es decir, de manera cualitativa, tras el proceso de molienda se obtienen partículas de Mn de menos de 1 mm, y se procura minimizar la fracción de finos (partículas cuyo tamaño es  $<100\mu\text{m}$ ) para favorecer el flujo del polvo a través de los distintos dispositivos del proceso de fabricación industrial. Conocidos estos datos, es posible calcular la granulometría ideal de la mezcla de polímeros con finalidad aglomerante. Para ello, hay que tener en cuenta que los huecos que quedan entre las partículas esféricas del metal son del orden del diámetro promedio de las partículas dividido por tres. Por lo tanto, conocida la distribución de tamaños de partida del Mn es necesario disponer de una mezcla de polímeros que presente una distribución de tamaños similar a la del Mn, en porcentaje de aparición, pero dividiendo cada tamaño por tres. La granulometría de los polvos de la mezcla de polímeros utilizada conforme a dicho criterio para la presente invención se encuentra descrita en la Tabla III(a):

25

**Tabla III(a).** Granulometría general de los polvos de PEG

Tamaño partícula ( $\mu\text{m}$ )	Porcentaje (%)
< 40	10 - 30
40 - 80	20 - 40
80 - 160	10 - 30
> 160	20 - 40

De manera particular, dicha granulometría puede ser

igual a la que se muestra en la tabla III (b):

**Tabla III(b).** Granulometría particular de los polvos de PEG

Tamaño partícula ( $\mu\text{m}$ )	Porcentaje (%)
< 40	19
40 - 80	29
80 - 160	23
> 160	29

5 En el proceso de mezcla de polvos existe una alta probabilidad de segregación debido a la diferencia de densidades entre los constituyentes de la mezcla, puesto que la densidad de los polímeros es de aproximadamente  $1 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la del Mn es de  $7.5 \text{ g/cm}^3$ . Sin embargo, este efecto se reduce de manera importante porque los polímeros descritos son extremadamente dúctiles por encima de  $25^\circ\text{C}$ . De esta manera, la segregación se reduce cuando el proceso de mezcla se realiza a escala industrial, con una masa de polvo en las mezcladoras típicamente superior a los 100 kg. En estos casos, el Mn queda impregnado por los polímeros por efecto del rozamiento entre partículas durante la mezcla. A pesar de este hecho, es deseable trabajar con granulometrías de aglomerante finas que permita una distribución homogénea del aglomerante en la mezcla de polvos como la descrita en la Tabla II. Adicionalmente, se mejora la fluidez de la mezcla al utilizar polímeros por sus características lubricantes, especialmente la del polietilenglicol, con un peso molecular superior a  $6000 \text{ g/mol}$ .

Un aspecto a considerar en paralelo es que esta fracción de polvo fino suele oxidarse con facilidad en contacto con la atmósfera. Por este motivo es deseable utilizar polímeros que presenten grupos polares (solubles en agua) que tienen una fuerte interacción con materiales cerámicos u óxidos. Típicamente, la unión entre el polímero y el metal (o el óxido de metal) se incrementa con el peso molecular del polímero utilizado.

Tras la consolidación de los componentes de la tableta (manganeso, polímero insoluble en agua y/o polímero soluble en agua, y opcionalmente aluminio), mediante compactación en

una prensa a temperatura ambiente (entre 10°C y 45°C), es beneficioso para mejorar la consistencia mecánica y la disolución de las tabletas en el caldo de la colada, llevar a cabo un tratamiento térmico de la tableta consolidada.

5 Este tratamiento consiste en mantener la tableta a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero con menor punto de fusión durante un tiempo concreto, por ejemplo 20 minutos. También es beneficioso para la consistencia mecánica y la disolución de las tabletas en el  
10 caldo de la colada realizar dicho tratamiento térmico, durante un tiempo similar, a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero con mayor punto de fusión.

La principal ventaja de la invención es que se puede eliminar completamente el uso de aluminio (o de hierro) como  
15 aglomerante y que se puede reducir la cantidad total de aglomerantes que se añaden para obtener las tabletas. Por ambos motivos se reduce el coste de fabricación de tabletas. Además, la resistencia mecánica de las tabletas mejora varios órdenes de magnitud y paralelamente se mejoran los  
20 tiempos de disolución de las tabletas en el caldo.

A continuación, se presentan una serie de ejemplos de realizaciones particulares y no limitativas de la invención, los cuales permiten demostrar las ventajas señaladas.

#### 25 **Ejemplos de realización de la invención**

- **Ejemplo 1.** Mezcla de 5% en peso de PEG en forma de polvo, un 10% en peso de aluminio en forma de polvo y un 85% en peso de Mn electrolítico proveniente de molturación;
- 30 • **Ejemplo 2.** Mezcla de 5% en peso de PEG con 95% de Mn electrolítico proveniente de molturación;
- **Ejemplo 3.** Mezcla de 2,5% en peso de PVA+PEG con 97,5% en peso de Mn electrolítico proveniente de molturación;
- **Ejemplo 4.** Medida de la resistencia mecánica de las  
35 tabletas obtenidas en los ejemplos 1 a 3.

**Ejemplo 1.** Mezcla de 5% en peso de PEG en forma de polvo y un 10% en peso de aluminio en forma de polvo y un 85% en peso de Mn electrolítico proveniente de molturación.

Los polvos descritos en la tabla IV se mezclaron en una túbula durante 15 minutos a una velocidad de aproximadamente 1 revolución por segundo para optimizar el proceso de mezclado de los polvos.

En este ejemplo se llevó a cabo la preparación de tabletas de Mn a partir de una composición particular de acuerdo al objeto de la presente invención. En la tabla IV se recogen los intervalos en peso de los distintos elementos presentes en la composición:

**Tabla IV.** Intervalos en porcentaje en peso de los elementos que comprenden la composición

Elemento	Intervalo de composición (%)
Manganeso	85.0
Aluminio	10.0
Polvos de polietilenglicol (PEG) de peso molecular superior a 5000 g/mol	5.0

La granulometría del Mn empleado en el procedimiento fue la correspondiente a la tabla II(b). Por otra parte, la granulometría de los polvos de PEG fue la que se muestra en la tabla III(b).

Por otra parte, el aluminio empleado en la mezcla fue aluminio atomizado en polvo con tamaño de partícula entre 100  $\mu\text{m}$  y 800  $\mu\text{m}$ . La mezcla resultante se vierte minimizando la segregación de ambos componentes en el utillaje de compactación, con su superficie interior lubricada con estearato de zinc.

La mezcla de polvos de acuerdo a las tablas II y III fue compactada en una prensa en frío a una de temperatura entre 10°C y 45°C.

Posteriormente, se extrajo la tableta obtenida mediante la aplicación de alrededor de 700 kg de presión.

La tableta resultante tuvo un diámetro de 40 mm y una altura de aproximadamente 22 mm con un peso final de 75 gramos. La densidad aparente resultante del proceso de

compactación fue de  $2.7\text{g/cm}^3$ .

La resistencia mecánica de las tabletas obtenidas se estudió mediante un ensayo de caída libre desde aproximadamente 1 metro de altura. Los resultados de este ensayo se recogen en la tabla VII.

Para estudiar la velocidad de disolución de las tabletas resultantes se realizó una colada con 5kg de aluminio de 99.99% de pureza a una temperatura de  $740^\circ\text{C}$  utilizando un horno de resistencias y un crisol de arena y grafito.

En la figura 2 se representa la concentración de Mn medido mediante espectroscopía de emisión óptica por chispa, a distintos tiempos de extracción de muestra. La tasa de recuperación de Mn es del 98% obteniéndose este valor en un tiempo 2.4 veces menor que usando únicamente Al como elemento ligante.

**Ejemplo 2.** Mezcla de 5% en peso de PEG con 95% de Mn electrolítico proveniente de molturación.

Los polvos descritos en la tabla V se mezclaron en una turbula durante 15 minutos a una velocidad de aproximadamente 1 revolución por segundo para optimizar el proceso de mezclado de polvos.

En este ejemplo, se llevó a cabo la preparación de tabletas de Mn a partir de una composición particular de acuerdo al objeto de la presente invención. En la tabla V, se recogen los intervalos en peso de los distintos elementos presentes en la composición:

**Tabla V.** Intervalos en porcentaje en peso de los elementos que comprenden la composición

Elemento	Intervalo de composición
Manganeso	95.0
Polvos de polietilenglicol (PEG) de peso molecular superior a 5000 g/mol	5.0

La granulometría del Mn empleado en el procedimiento fue

la correspondiente a la tabla II(b). Por otra parte, la granulometría de los polvos de PEG fue la que se muestra en la tabla III(b):

La resistencia mecánica de las tabletas obtenidas se estudió mediante un ensayo de caída libre desde aproximadamente 740 milímetros de altura. Los resultados de este ensayo se recogen en la tabla VII.

Para estudiar la velocidad de disolución de las tabletas resultantes se realizó una colada con 5kg de aluminio de 99,99% de pureza a una temperatura de 740°C utilizando un horno de resistencias y un crisol de arena y grafito.

En la figura 2 se representa la concentración de Mn medido mediante espectroscopía de emisión óptica por chispa a distintos tiempos de extracción de muestra. La tasa de recuperación de Mn es del 98% obteniéndose este valor en un tiempo 2.4 veces menor que usando únicamente Al como elemento ligante.

**Ejemplo 3.** Mezcla de 2,5% en peso de PVA y PEG con 97,5% en peso de Mn electrolítico proveniente de molturación.

Los polvos descritos en la tabla V se mezclaron en una turbula durante 15 minutos a una velocidad de aproximadamente 1 revolución por segundo para optimizar el proceso de mezclado de polvos.

En este ejemplo, se llevó a cabo la preparación de tabletas de Mn a partir de una composición particular de acuerdo al objeto de la presente invención. En la tabla VI, se recogen los intervalos en peso de los distintos elementos presentes en la composición:

**Tabla VI.** Intervalos en porcentaje en peso de los elementos que comprenden la composición

Elemento	Intervalo de composición (%)
Manganeso	97.5
Polvos de polietilenglicol (PEG) de peso molecular superior a 5000 g/mol	1.25

Polvos de acetato de polivinilo (PVA) de peso molecular superior a 5000 g/mol	1.25
---	------

La granulometría del Mn empleado en el procedimiento fue la correspondiente a la tabla II(b). Finalmente, el PVA fue molturado hasta obtener polvos de PVA con un tamaño de partícula comprendido entre 100µm y 800µm. Por otra parte, la granulometría de los polvos de PEG fue la que se muestra en la tabla III(b).

Para estudiar la velocidad de disolución de las tabletas resultantes se realizó una colada con 5kg de aluminio 99,9% de pureza a una temperatura de 740°C utilizando un horno de resistencias y un crisol de arena y grafito.

En la figura 2 se representa la concentración de Mn medido mediante espectroscopía de emisión óptica por chispa a distintos tiempos de extracción de muestra. La tasa de recuperación de Mn es del 98% obteniéndose este valor en un tiempo 2.4 veces menor que usando únicamente Al como elemento ligante.

**Ejemplo 4.** Medida de la resistencia mecánica de las tabletas obtenidas en los ejemplos 1 a 3.

La resistencia mecánica de las tabletas obtenidas se estudió mediante el denominado ensayo de caída (*drop test*) en el que se han dejado caer las tabletas en caída libre desde 740 mm de altura contra un suelo duro y rígido y se cuantifica la cantidad de lanzamientos necesaria para que la tableta pierda una cantidad de material determinada y se rompa de manera evidente. Los resultados de este ensayo se recogen en la tabla VII. En esta tabla VII se muestra el número de caídas que ha resistido cada tableta en el test de caída desde 740 mm, junto con las condiciones de compactación y tratamiento térmico posterior realizado a cada tableta. Todas las tabletas fueron compactadas a 25°C y 94 Tn aproximadamente. El resultado de número de caídas en



el caso de que sea menor de 2, es el promedio de realizar el test en al menos tres tabletas.

**Tabla VII.** Resultados del ensayo de caída

<b>Composición tableta</b>	<b>Tratamiento térmico</b>	<b>Caída en la que la tableta rompe</b>
95% Mn-5% Al	-	1.2
95% Mn-5% PEG	-	1.2
95% Mn-2.5% PEG- 2.5%Pva	-	1.3
95% Mn-2.5% PEG- 2.5%PVA	100°C, 20 mins	>10*

5 \*Estas tabletas no se rompieron incluso tras repetidos intentos de caída libre desde una altura de unos dos metros.

**Reivindicaciones**

1. Composición para la fabricación de tabletas de Mn caracterizada por que comprende:

5 (a) polvo de Mn en un porcentaje comprendido entre un 70% y un 99.5% en peso de la composición;

(b) un primer aglomerante en polvo seleccionado entre al menos un polímero orgánico insoluble en agua o al menos un polímero orgánico soluble en agua, o una  
10 mezcla de ambos, donde dicho primer aglomerante no es una cera.

2. Composición, de acuerdo a la reivindicación 1, donde el primer aglomerante se encuentra comprendido entre un 0,05%  
15 y un 5% en peso de la composición.

3. Composición, de acuerdo a la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que comprende un segundo aglomerante en polvo seleccionado entre aluminio, hierro, o cualquiera de  
20 sus aleaciones.

4. Composición, de acuerdo a la reivindicación 3, donde el segundo aglomerante se encuentra en un porcentaje inferior al 30% en peso de la composición.  
25

5. Composición, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el polímero orgánico insoluble en agua es seleccionado de un grupo que consiste en polímeros de alcoholes vinílicos, poliuretanos,  
30 poliamidas, poliacrilatos y polimetacrilatos, así como cualquiera de sus combinaciones.

6. Composición, de acuerdo a la reivindicación 5, donde el polímero orgánico insoluble en agua es seleccionado de un grupo que consiste en acetato de polivinilo o PVA,  
35 polivinil butiral y polioximetileno, así como cualquiera de sus combinaciones.

7. Composición, de acuerdo a la reivindicación 6, donde el polímero orgánico insoluble en agua comprende 8 partes (p/p) de PVA y 2 partes (p/p) de polivinilpirrolidona.

5 8. Composición, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el polímero orgánico insoluble en agua es un polímero con un peso molecular por encima de 1000 g/mol.

10 9. Composición, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el polímero orgánico soluble en agua es seleccionado de un grupo que consiste en polietilenglicol, óxido de polietileno, polietileno, copolímeros de etileno, polipropileno y óxido de propileno,  
15 así como cualquiera de sus combinaciones.

10. Composición, de acuerdo a la reivindicación 9, donde el polímero orgánico soluble en agua es un polímero con un peso molecular por encima de 1000 g/mol.

20 11. Procedimiento de obtención de tabletas de Mn a partir de una composición de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende la compactación de los elementos que componen dicha  
25 composición a temperatura ambiente.

12. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 11, caracterizado por que comprende una etapa, posterior a la compactación, de tratamiento térmico a una temperatura por  
30 encima de la temperatura de fusión de al menos un polímero orgánico insoluble en agua o de al menos un polímero orgánico soluble en agua.

13. Tableta de Mn obtenida a partir de un procedimiento de  
35 acuerdo a la reivindicación 11 o 12.

14. Uso de una tableta según la reivindicación 13 como elemento aleante en la colada de metales.



FIG. 1

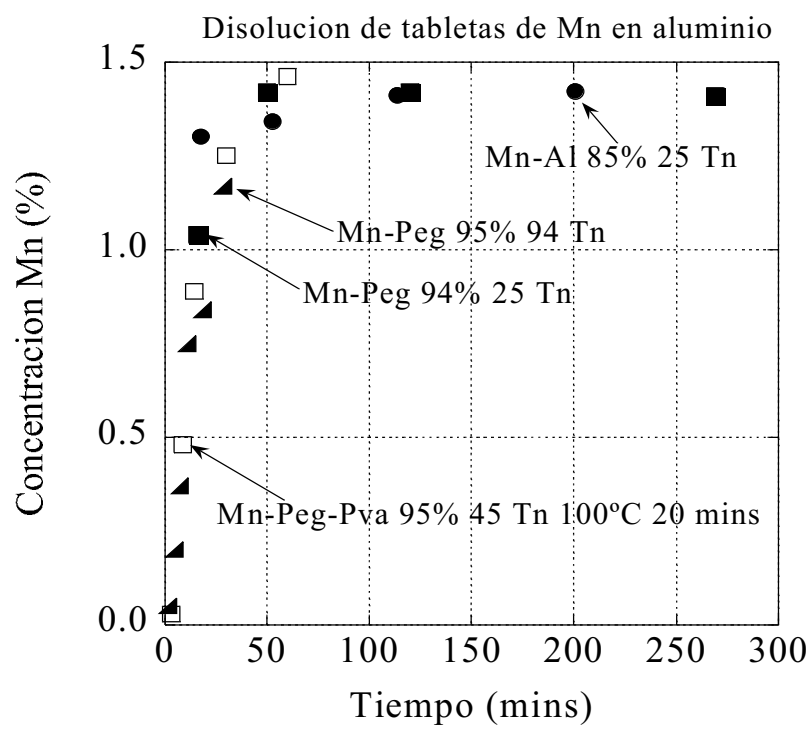


FIG. 2

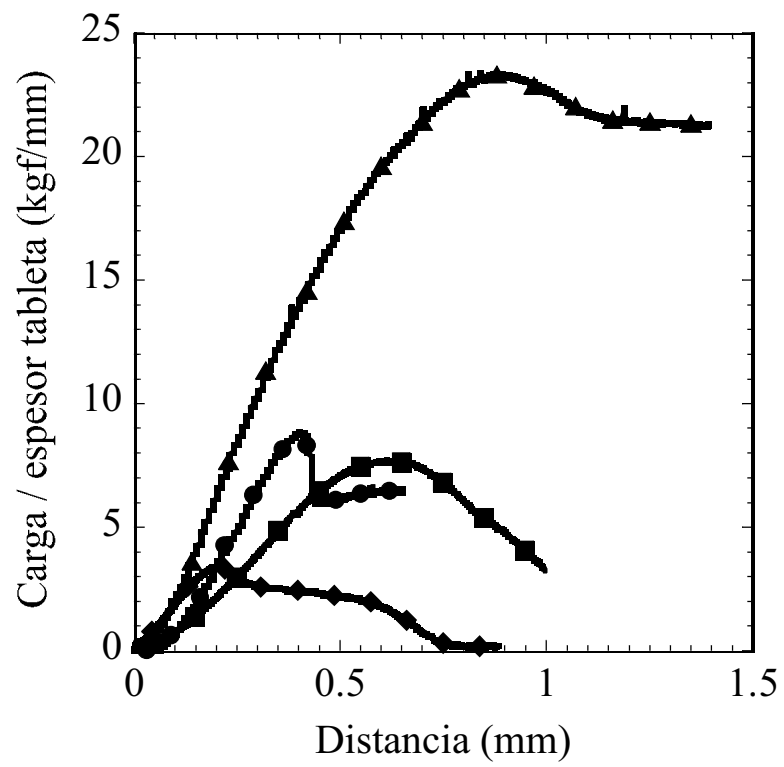


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131030

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.06.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C22B47/00** (2006.01)  
**C22B1/242** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	AU 5164073 A (FOSECO INT) 01/08/1974, ejemplos 1-3, páginas 5 - 7.	1-4,11,13-14
A	EP 1045040 A1 (BOSTLAN SA) 18/10/2000, ejemplos 1-2.	1-14
A	US 2361925 A (BRASSERT HERMAN A ET AL.) 07/11/1944, columna 3, línea 55 - columna 5, línea 6.	1-14
A	US 4362559 A (PEREZ JESUS W ET AL.) 07/12/1982, columna 2, línea 19 - columna 3, línea 40.	1-14
A	US 5951737 A (LEFEBVRE LOUIS-PHILIPPE ET AL.) 14/09/1999, columna 2, líneas 21 - 56.	1-14

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
22.08.2012

Examinador  
M. García González

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.08.2012

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 5-10,12

**SI**

Reivindicaciones 1-4,11,13-14

**NO****Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 5-10,12

**SI**

Reivindicaciones 1-4,11,13-14

**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.



**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	AU 5164073 A (FOSECO INT)	01.08.1974

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es una composición para la fabricación de tabletas de manganeso y el procedimiento de obtención de las mismas. También es objeto de la invención la tableta de manganeso obtenida, así como su uso como elemento de aleación en la colada de metales.

El documento D01 se refiere a una composición para la obtención de tabletas de manganeso que contiene: 70-80% de partículas de manganeso, elemental o en forma de aleación con otro metal como aluminio (con al menos un 50% de manganeso), de tamaño inferior a 0.2 cm y 1.5-2% de aglomerantes orgánicos (politetrafluoroetileno, resinas sintéticas, éteres de celulosa...) e inorgánicos, conformándose posteriormente dicha mezcla como una tableta o pellet mediante compactación. Estas tabletas se emplean como aditivo para la fabricación de aluminio metálico (ver páginas 5-7 y ejemplos 1-3)

En consecuencia, las reivindicaciones 1-4, 11, 13 y 14 de la solicitud carecen de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6.1 LP)

Ninguno de los documentos citados o cualquier combinación relevante de los mismos divulga una composición para la fabricación de tabletas de manganeso en la que el aglomerante se seleccione entre los polímeros orgánicos recogidos en las reivindicaciones 5 y 9, ni un procedimiento para la fabricación de dichas tabletas en el que se lleve a cabo un tratamiento térmico por encima de la temperatura de fusión del polímero orgánico empleado como aglomerante, tras la compactación de las tabletas, con la ventaja asociada de proporcionar tabletas de manganeso con buena resistencia mecánica y fácil disolución en coladas de metales.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 5-10 y 12 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).